

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-58900

(P 2 0 0 1 - 5 8 9 0 0 A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C30B 29/38		C30B 29/38	D
			C
			Z
9/12		9/12	
H01L 21/208		H01L 21/208	Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全13頁) 最終頁に続く

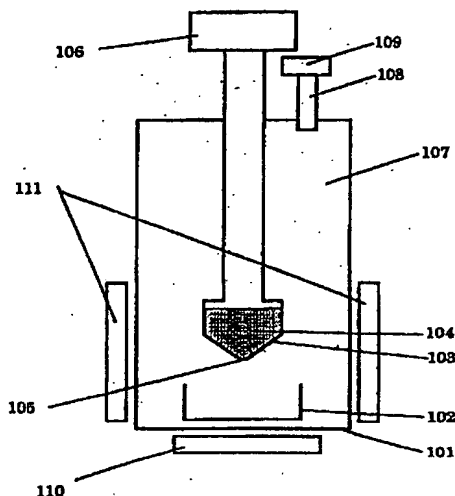
(21) 出願番号	特願2000-175577 (P 2000-175577)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成12年6月7日 (2000.6.7)	(72) 発明者	皿山 正二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平11-162411	(74) 代理人	100090240 弁理士 植本 雅治
(32) 優先日	平成11年6月9日 (1999.6.9)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 III族窒化物結晶および結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物半導体デバイス

(57) 【要約】

【課題】 高性能の発光ダイオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶を提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供する。

【解決手段】 この結晶成長装置は、少なくともフラックス (例えば、金属NaあるいはNaを含む化合物) とII族金属 (例えば、Ga (ガリウム)) と窒素あるいは窒素を含む化合物とを用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるものであって、温度と圧力が制御される反応容器101内で、III族窒化物結晶 (例えばGa<sub>2</sub>N結晶) の結晶成長がなされる領域 (102) と、III族金属 (例えば、Ga (ガリウム)) と窒素 (N) あるいは窒素 (N) を含む化合物とが供給される領域 (103, 108) とが分離されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、III 族窒化物結晶を結晶成長させるために反応容器の外部から反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入することを特徴とする III 族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項 2】 反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入して III 族窒化物結晶を結晶成長させるようになっており、この際、III 族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III 族窒化物結晶の結晶成長時に、さらに、III 族金属を追加補給することを特徴とする III 族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 記載の結晶成長方法において、III 族金属と窒素または窒素を含む化合物との比率を一定に制御して、III 族窒化物結晶を結晶成長させることを特徴とする III 族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項 4】 反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、III 族窒化物結晶を結晶成長させるために反応容器の外部から反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入する手段を備えていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 5】 反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入して III 族窒化物結晶を結晶成長させるようになっており、この際、III 族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III 族窒化物結晶の結晶成長時に、さらに、III 族金属を追加補給する手段を備えていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 6】 請求項 4 または請求項 5 記載の結晶成長装置において、III 族窒化物結晶を結晶成長させるときに、III 族金属と窒素または窒素を含む化合物との比率を一定に制御する手段を備えていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 7】 少なくともフラックスと III 族金属と窒素あるいは窒素を含む化合物とを用いて III 族窒化物結晶を結晶成長させる結晶成長装置において、温度と圧力とが制御される反応容器内で、III 族窒化物の結晶成長がなされる領域と、III 族金属と窒素あるいは窒素を含む化合物とが供給される領域とが分離されていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 8】 請求項 7 記載の結晶成長装置において、反応容器の外側にさらに外側容器が設けられており、II 族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と大気圧との差圧が生じる領域と、III 族窒化物が成長するために必要な温度になる領域とが分離されていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 9】 請求項 8 記載の結晶成長装置において、外側容器と反応容器との間には窒素が導入されるように

なっていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 10】 請求項 7 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の結晶成長装置において、原料と接する領域が、原料およびそれらの生成物に溶出、混入しない材料で覆われていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 11】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させた III 族窒化物結晶。

【請求項 12】 請求項 11 記載の III 族窒化物結晶を用いて作製した III 族窒化物半導体デバイス。

【請求項 13】 請求項 12 記載の III 族窒化物半導体デバイスにおいて、該 III 族窒化物半導体デバイスは、光デバイスであることを特徴とする III 族窒化物半導体デバイス。

【請求項 14】 請求項 12 記載の III 族窒化物半導体デバイスにおいて、該 III 族窒化物半導体デバイスは、電子デバイスであることを特徴とする III 族窒化物半導体デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III 族窒化物結晶および結晶成長方法および結晶成長装置および III 族窒化物半導体デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】現在、紫～青～緑色光源として用いられている InGaAlN 系 (III 族窒化物) デバイスは、そのほとんどがサファイアあるいは SiC 基板上に MOCVD 法 (有機金属化学気相成長法) や MBE 法 (分子線結晶成長法) 等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアや SiC を基板として用いる場合には、III 族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなる。このために、デバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題がある。

【0003】また、電子デバイスに応用した場合には、高濃度の結晶欠陥がリーク電流の経路となり、特性の悪化を招く。更に、二次元電子ガスをを用いた電界効果トランジスタの場合には、次のような問題点もある。すなわち、トランジスタ構造内に欠陥が生じると格子緩和がなされる。GaN 系ではピエゾ電界効果により、二次元電子ガスの閉じ込め効果が促進されるが、欠陥による格子緩和が生じると、この閉じ込め効果が低減する。この結果、二次元電子移動度が低減し、トランジスタ特性が悪化する。

【0004】さらに、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながる

いう問題がある。また、サファイア基板上に作製したII族窒化物半導体デバイスは劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード(LD)で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を $100\mu\text{m}$ 以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形で共振器端面形成を行なっている。この場合にも、従来のLDのような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行なうことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

【0005】この問題を解決するために、サファイア基板上にIII族窒化物半導体膜を選択横方向成長やその他の工程を行なうことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。

【0006】例えば文献「Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571」(以下、第1の従来技術と称す)には、図9に示すようなレーザダイオード(LD)が示されている。図9のレーザダイオードは、MOVPE(有機金属気相成長)装置にてサファイア基板1上にGaN低温バッファ層2とGaN層3を順次成長した後に、選択成長用の $\text{SiO}_2$ マスク4を形成する。この $\text{SiO}_2$ マスク4は、別のCVD(化学気相堆積)装置にて $\text{SiO}_2$ 膜を堆積した後に、フォトリソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、この $\text{SiO}_2$ マスク4上に再度、MOVPE装置にて $20\mu\text{m}$ の厚さのGaN膜3を成長することで、横方向にGaNが選択成長し、選択横方向成長を行なわない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。さらに、その上層に形成されている変調ドープ歪み超格子層(MD-SLS)5を導入することで、活性層6へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長および変調ドープ歪み超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となる。

【0007】この第1の従来技術の場合には、サファイア基板上にGaN膜を選択横方向成長しない場合に比べて、結晶欠陥を低減させることが可能となるが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。さらには、 $\text{SiO}_2$ マスク形成工程を挟んで、MOVPE装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

【0008】また、別の方法として、例えば文献「Applied Physics Letters, Vol.73, No.6, P832-834 (1998)」(以下、第2の従来技術と称す)には、GaN厚膜基板を応用することが提案されている。この第2の従来技術では、前述の第1の従来技術の $20\mu\text{m}$ の選択横方向成長後に、H-VPE(ハイドライド気相成長)装置にて $200\mu\text{m}$ のGaN厚膜を成長し、その後、この厚膜成長したGaN膜を $150\mu\text{m}$ の厚さになるように、

サファイア基板側から研磨することにより、GaN基板を作製する。このGaN基板上にMOVPE装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この結果、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となる。

【0009】しかしながら、第2の従来技術は、第1の従来技術よりもさらに工程が複雑になっており、より一層のコスト高となる。また、第2の従来技術の方法で $200\mu\text{m}$ ものGaN厚膜を成長させる場合には、基板であるサファイアとの格子定数差および熱膨張係数差に伴う応力が大きくなり、クラックが生じるという問題が新たに発生する。このため、大面積化が困難となり、一層のコスト上昇につながる。

【0010】一方、文献「Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, p.153-158 (1998)」(以下、第3の従来技術と称す)には、GaNのバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いることが提案されている。この技術は、 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ の高温、および数 $10\text{ kbar}$ もの超高压の窒素圧力中で、液体GaからGaNを結晶成長させる手法となっている。この場合には、このバルク成長したGaN基板を用いて、デバイスに必要なIII族窒化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第1および第2の従来技術のように工程を複雑化させることなく、GaN基板を提供できる。

【0011】しかしながら、第3の従来技術では、高温、高压中での結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさは高々 $1\text{ cm}$ 程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

【0012】この高温、高压中でのGaN結晶成長の問題点を解決する手法として、文献「Chemistry of Materials Vol.9 (1997) p.413-416」(以下、第4の従来技術と称す)には、Naをフラックスとして用いたGaN結晶成長方法が提案されている。この方法は、フラックスとしてのアジ化ナトリウム( $\text{NaN}_3$ )と金属Gaとを原料として、ステンレス製の反応容器(容器内寸法; 内径= $7.5\text{ mm}$ 、長さ= $100\text{ mm}$ )に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で $24\sim 100$ 時間保持することにより、GaN結晶を成長させるものである。この第4の従来技術の場合には、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々 $100\text{ kg/cm}^2$ 程度と第3の従来技術に比較して圧力を低くできる点が特徴である。しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが $1\text{ mm}$ に満たない程度に小さい点である。この程度の大きさではデバイスを実用化するには第3の従来技術の場合と同様に小さすぎる。

## 【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、第 1 や第 2 の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第 3 の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第 3 や第 4 の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードや LD 等の光デバイスや電子デバイスを作製するための実用的な大きさの III 族窒化物結晶を提供し、また、このような III 族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供し、さらに、高性能な III 族窒化物半導体デバイスを提供することを目的としている。

## 【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項 1 記載の発明は、反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、III 族窒化物結晶を結晶成長させるために反応容器の外部から反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入することを特徴としている。

【 0 0 1 5 】また、請求項 2 記載の発明は、反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入して III 族窒化物結晶を結晶成長させるようになっており、この際、III 族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III 族窒化物結晶の結晶成長時に、さらに、III 族金属を追加補給することを特徴としている。

【 0 0 1 6 】また、請求項 3 記載の発明は、請求項 1 または請求項 2 記載の結晶成長方法において、III 族金属と窒素または窒素を含む化合物との比率を一定に制御して、III 族窒化物結晶を結晶成長させることを特徴としている。

【 0 0 1 7 】また、請求項 4 記載の結晶成長装置は、反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、III 族窒化物結晶を結晶成長させるために反応容器の外部から反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入する手段を備えていることを特徴としている。

【 0 0 1 8 】また、請求項 5 記載の結晶成長装置は、反応容器内に、少なくとも III 族金属とフラックスとが収容されており、反応容器内に窒素または窒素を含む化合物を導入して III 族窒化物結晶を結晶成長させるようになっており、この際、III 族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III 族窒化物結晶の結晶成長時に、さらに、III 族金属を追加補給する手段を備えていることを特徴としている。

【 0 0 1 9 】また、請求項 6 記載の結晶成長装置は、請求項 4 または請求項 5 記載の結晶成長装置において、II 族窒化物結晶を結晶成長させるときに、III 族金属と窒素または窒素を含む化合物との比率を一定に制御する手段を備えていることを特徴としている。

【 0 0 2 0 】また、請求項 7 記載の結晶成長装置は、少なくともフラックスと III 族金属と窒素あるいは窒素を含む化合物とを用いて III 族窒化物結晶を結晶成長させる結晶成長装置において、温度と圧力とが制御される反応容器内で、III 族窒化物の結晶成長がなされる領域と、III 族金属と窒素あるいは窒素を含む化合物とが供給される領域とが分離されていることを特徴としている。

【 0 0 2 1 】また、請求項 8 記載の結晶成長装置は、請求項 7 記載の結晶成長装置において、反応容器の外側にさらに外側容器が設けられており、III 族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と大気圧との差圧が生じる領域と、III 族窒化物が成長するために必要な温度になる領域とが分離されていることを特徴としている。

【 0 0 2 2 】また、請求項 9 記載の結晶成長装置は、請求項 8 記載の結晶成長装置において、外側容器と反応容器との間には窒素が導入されるようになっていることを特徴としている。

【 0 0 2 3 】また、請求項 1 0 記載の結晶成長装置は、請求項 7 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の結晶成長装置において、原料と接する領域が、原料およびそれらの生成物に溶出、混入しない材料で覆われていることを特徴としている。

【 0 0 2 4 】また、請求項 1 1 記載の III 族窒化物結晶は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させることを特徴としている。

【 0 0 2 5 】また、請求項 1 2 記載の III 族窒化物半導体デバイスは、請求項 1 1 記載の III 族窒化物結晶を用いて作製したものである。

【 0 0 2 6 】また、請求項 1 3 記載の III 族窒化物半導体デバイスは、光デバイスであることを特徴としている。

【 0 0 2 7 】また、請求項 1 4 記載の III 族窒化物半導体デバイスは、電子デバイスであることを特徴としている。

## 【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図 1 は本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図(断面図)である。図 1 を参照すると、この結晶成長装置は、ステンレス製の閉じた形状の反応容器 1 0 1 内に、結晶成長を行なうための成長容器 1 0 2 が設けられている。

【 0 0 2 9 】また、反応容器 1 0 1 の内部空間 1 0 7 に窒素(N)ガスを充填させ、かつ反応容器 1 0 1 内の窒素(N)圧力を制御することが可能となるように、窒素供給管 1 0 8 が反応容器 1 0 1 を貫通して装着されている。窒素供給管 1 0 8 の一端は反応容器 1 0 1 の内部にあり、他端は反応容器 1 0 1 の外部で圧力制御装置 1 0 9 に接続されている。

【0030】また、成長容器102から空間的に離れた上方には、III族金属(例えば、Ga(ガリウム))を供給するための金属供給管103が設けられている。

【0031】金属供給管103および窒素供給管108が反応容器101と接している箇所は、溶接、メタルシール等で外部と空間的に遮断されている。なお、成長容器102、金属供給管103および窒素供給管108の材質はステンレスである。

【0032】成長容器102内には、III族窒化物結晶の結晶成長開始時に、少なくとも、フラックス(例えば、金属NaあるいはNaを含む化合物(アジ化ナトリウムなど))とIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))とが收容されている。また、金属供給管103の内部には、III族金属(例えば、Ga(ガリウム))104を貯えることのできる空間があり、その最下端には穴105が開けられており、また、金属供給管103の穴105とは反対の側の上端は、反応容器101の外部に位置し、所定のガス(例えば、窒素ガスあるいは不活性ガス)により圧力をかけることのできる加圧装置106が装着されている。すなわち、金属供給管103、穴105および成長容器102は、金属供給管103の上端の加圧装置106によって高圧ガス(例えば、窒素ガスあるいは不活性ガス)で圧力を制御することにより、最下端の穴105からIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))104を成長容器102に滴下することが可能となる位置関係にある。

【0033】また、図1の結晶成長装置には、反応容器101内にある成長容器102の温度と、金属供給管103のIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))104が貯えられている領域の温度とを、任意の温度に制御することが可能となるように、加熱手段(110, 111)が設けられている。ここで、加熱手段(110, 111)は、反応容器101の外部の下部に位置している下部ヒーター110と、反応容器101側壁の外部に位置している側部ヒーター111とからなっている。これらのヒーター110, 111は、温度制御機構(図示せず)により、反応容器101内にある成長容器102の温度と、金属供給管103のIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))104が貯えられている領域の温度とを任意の温度に制御することが可能となっている。

【0034】図1の結晶成長装置は、少なくともフラックス(例えば、金属NaあるいはNaを含む化合物)とIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))と窒素あるいは窒素を含む化合物とを用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるものであって、温度と圧力が制御される反応容器101内で、III族窒化物結晶(例えばGa<sub>2</sub>N結晶)の結晶成長がなされる領域(102)と、III族金属(例えば、Ga(ガリウム))と窒素(N)あるいは窒素(N)を含む化合物とが供給される領域(103, 108)とが分離されている。そして、この反応容器101には、少なくとも

結晶成長がなされる領域(102)を含んだ領域を任意の温度に制御できるような機構(110, 111)が具備されている。さらに、反応容器101内を任意の窒素圧力に制御できる機構(108, 109)も具備されている。

【0035】図2は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図(断面図)である。なお、図2において、図1と同様の箇所には同じ符号を付している。

【0036】図2の結晶成長装置も、基本的には、図1の結晶成長装置と同様のものとなっている。すなわち、図2を参照すると、この結晶成長装置も、図1の結晶成長装置と同様に、ステンレス製の閉じた形状の反応容器101内に、結晶成長を行なうための成長容器102が設けられている。

【0037】また、反応容器101の内部空間107に窒素(N)ガスを充満させ、かつ反応容器101内の窒素(N)圧力を制御することが可能となるように、窒素供給管108が反応容器101を貫通して装着されている。窒素供給管108の一端は反応容器101の内部にあり、他端は反応容器101の外部で圧力制御装置109に接続されている。

【0038】また、成長容器102から空間的に離れた上方には、III族金属(例えば、Ga(ガリウム))を供給するための金属供給管103が設けられている。

【0039】金属供給管103および窒素供給管108が反応容器101と接している箇所は、溶接、メタルシール等で外部と空間的に遮断されている。なお、成長容器102、金属供給管103および窒素供給管108の材質はステンレスである。

【0040】成長容器102内には、III族窒化物結晶の結晶成長開始時に、少なくとも、フラックス(例えば、金属NaあるいはNaを含む化合物(アジ化ナトリウムなど))とIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))とが收容されている。また、金属供給管103の内部には、III族金属(例えば、Ga(ガリウム))104を貯えることのできる空間があり、その最下端には穴105が開けられており、また、金属供給管103の穴105とは反対の側の上端は、反応容器101の外部に位置し、所定のガス(例えば、窒素ガスあるいは不活性ガス)により圧力をかけることのできる加圧装置106が装着されている。すなわち、金属供給管103、穴105および成長容器102は、金属供給管103の上端の加圧装置106によって高圧ガス(例えば、窒素ガスあるいは不活性ガス)で圧力を制御することにより、最下端の穴105からIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))104を成長容器102に滴下することが可能となる位置関係にある。

【0041】また、図2の結晶成長装置においても、反応容器101内にある成長容器102の温度と、金属供給管103のIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))104が貯えられている領域の温度とを任意の温度に制御す

ることが可能となるように、加熱手段(110, 111)が設けられている。ここで、加熱手段(110, 111)は、反応容器101の外部の下部に位置している下部ヒーター110と、反応容器101側壁の外部に位置している側部ヒーター111とからなっている。これらのヒーター110, 111は、温度制御機構(図示せず)により、反応容器101内にある成長容器102の温度と、金属供給管103のIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))104が貯えられている領域の温度とを任意の温度に制御することが可能となっている。

【0042】このように、図2の結晶成長装置も、図1の結晶成長装置と同様に、少なくともフラックス(例えば、金属NaあるいはNaを含む化合物)とIII族金属(例えば、Ga(ガリウム))と窒素あるいは窒素を含む化合物とを用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるものであって、温度と圧力が制御される反応容器101内で、III族窒化物結晶(例えばGa<sub>3</sub>N結晶)の結晶成長がなされる領域(102)と、III族金属(例えば、Ga(ガリウム))と窒素(N)あるいは窒素(N)を含む化合物とが供給される領域(103, 108)とが分離されている。そして、この反応容器101には、少なくとも結晶成長がなされる領域(102)を含んだ領域を任意の温度に制御できるような機構(110, 111)が具備されている。さらに、反応容器101内を任意の窒素圧力に制御できる機構(108, 109)も具備されている。

【0043】ところで、図2の結晶成長装置では、反応容器101および下部ヒーター110, 側部ヒーター111を覆うように外側容器112がさらに設けられ、外側容器112と下部ヒーター110, 側部ヒーター111との間には断熱材115が設けられている。

【0044】また、金属供給管103および窒素供給管108は、ともに、外側容器112を貫通して反応容器101内に至っている。

【0045】さらに、図2の結晶成長装置では、ヒーター110, 111および断熱材115を含む外側容器112と反応容器101との間の領域に、任意のガス圧(例えば、窒素圧力)をかけることが可能となるように、第2のガス供給管(例えば、窒素供給管)113および圧力制御装置114が設置されている。すなわち、第2のガス供給管113は外側容器112の外部より、外側容器112と反応容器101との間に貫通するように設置されている。

【0046】図2の構成の結晶成長装置では、反応容器101の外側に外側容器112が設けられ、外側容器112には、反応容器101内の窒素圧力との差圧を減少させるのに必要な圧力のガス(例えば窒素)が導入されるので、反応容器101の内側と外側の圧力差を、III族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と大気圧との差圧よりも著しく小さくすることが可能となる。これにより、反応容器101には、耐圧性が要求されず、反

応容器101は耐熱性だけを具備していれば良い。一方、外側容器112については、外側容器112と下部ヒーター110, 側部ヒーター111との間には断熱材115が設けられていることにより、耐熱性は差程要求されず、III族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と同程度の圧力と大気圧との差圧に耐えうる耐圧性だけを具備していれば良い。換言すれば、図1の装置構成では、反応容器101は、耐熱性と耐圧性との両方を具備する必要があるが、図2の装置構成では、耐熱性と耐圧性を反応容器101と外側容器112とに分散させることができる。

【0047】このように、図2の結晶成長装置においては、III族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と大気圧との差圧が生じる領域(外側容器112)と、II族窒化物が成長するために必要な温度になる領域(反応容器101)とが分離されていることによって、温度制御と圧力制御とを確実にこなうことができる。

【0048】すなわち、図2の構成の結晶成長装置では、外側容器112と下部ヒーター110, 側部ヒーター111との間には断熱材115が設けられていることにより、下部ヒーター110, 側部ヒーター111による温度制御をより確実に行なうことができる。また、図2の構成の結晶成長装置では、ヒーター110, 111および断熱材115を含む外側容器112と反応容器101との間の領域に、任意のガス圧力(例えば、窒素ガス圧力)をかけることが可能となるように、第2のガス供給管(窒素供給管)113および圧力制御装置114が設置されていることにより、反応容器101内部の窒素圧力制御をより確実に行なうことができる。

【0049】また、図2の結晶成長装置においては、II族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と大気圧との差圧が生じる領域(外側容器112)と、III族窒化物が成長するために必要な温度になる領域(反応容器101)とが分離されていることによって、反応容器のコストを抑えることが可能となる。すなわち、III族窒化物が結晶成長する温度になる反応容器の領域には、その反応容器の内側および外側から任意の圧力をかけることが可能であり、そのため反応容器の材質がステンレス等の一般的な材質でも、肉厚を薄くすることが可能となり、低コストで結晶成長装置を実現することが可能となる。

【0050】次に、図1あるいは図2の結晶成長装置を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させる仕方について説明する。III族窒化物結晶(例えばGa<sub>3</sub>N結晶)を結晶成長させるための原料は、少なくとも、フラックス(例えば金属NaあるいはNaを含む化合物)、III族金属(例えば、金属ガリウム)、窒素あるいは窒素を含む化合物である。

【0051】図1あるいは図2の結晶成長装置では、反応容器101内に成長容器102が設置されており、当

初、成長容器102内には、図3に示すように、一部の原料として、フラックス(例えば、アジ化ナトリウムと金属ナトリウム)120とIII族金属(例えば金属ガリウム)121とが入っている。この状態で、窒素供給管108から窒素または窒素を含む化合物を反応容器101内に導入し、反応容器101内を所定の窒素圧力にする。そして、加熱手段(110, 111)によって反応容器101の温度をIII族窒化物の結晶が成長する温度まで上げることで、図4に示すように、成長容器102内においてIII族窒化物結晶(例えばGa<sub>2</sub>N)116の成長を開始させる。

【0052】この際、反応容器101内の窒素量は、II族窒化物結晶116の成長が進行するとともに減少し、反応容器101内の窒素圧力は減少するので、この反応容器101内の窒素圧力の減少を防止し、反応容器101内の窒素圧力が常にほぼ一定のものとなるよう、結晶成長中、圧力制御装置109によって窒素供給管108から窒素または窒素を含む化合物を反応容器101内に導入する。すなわち、窒素供給管108から窒素あるいは窒素を含む化合物との追加原料を任意量で追加することにより、また、反応容器101内の窒素圧力を制御する。これにより、反応容器101内の窒素圧力を常にほぼ一定のものに保持し、持続的にIII族窒化物結晶116の成長を続けさせることが可能となる。また、反応容器101内に、金属供給管103からIII族金属(例えば金属ガリウム)を任意量で追加補給する。これによって、III族窒化物結晶(例えばGa<sub>2</sub>N結晶)を大きく成長させることができる。

【0053】図5はGa/(Na+Ga)に対するGa<sub>2</sub>N組成すなわちGa/Nの関係を、反応容器101内の窒素圧力aをパラメータにして示した図である。図5から、良質でかつ大きなGa<sub>2</sub>N結晶を得るためには、Ga/Nが常に“1”となるように、Ga量と反応容器101内の窒素圧力が持続的に制御される必要がある。すなわち、本発明では、III族金属と窒素または窒素を含む化合物との比率を一定に制御して、III族窒化物結晶を結晶成長させる。

【0054】より具体的に、例えば図2の結晶成長装置を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させる仕方について説明する。反応容器101内に設置されている成長容器102内には、当初、一部の原料として、フラックス(例えばアジ化ナトリウムや金属ナトリウム)およびIII族金属(金属ガリウム)が入れられている。また、III族金属を供給するための金属供給管103の内部には、II族金属(金属ガリウム)104が入れられており、この金属供給管103の上端の加圧装置106により、金属供給管103内が加圧されて金属ガリウム104が供給可能となっている。また、反応容器101の内部には、窒素供給管108および圧力制御装置109を通して、窒素が加圧されて供給可能となっている。図2の結晶成

長装置では、さらに、外側容器112と反応容器101との間の領域は、第2のガス供給管(例えば窒素供給管)113および圧力制御装置114によって加圧される。この際、反応容器101内と、外側容器112と反応容器101との間の領域と、加圧装置106による金属供給管103内との3つの領域のガス圧力は概ね同じ圧力となるように制御されている。

【0055】この状態で、下部ヒーター110および側部ヒーター111により、反応容器101内の温度をII族窒化物であるGa<sub>2</sub>Nが結晶成長を開始する温度まで昇温する。このときも、上述した3つの領域のガス圧力は概ね同じ圧力となるように制御されている。このGa<sub>2</sub>Nの結晶成長が開始するまでは、金属供給管103の穴105から金属ガリウム104が滴下しないように、金属供給管103上部からのガス圧力が制御されている。

【0056】次に、Ga<sub>2</sub>N結晶116の成長が開始した後は、金属供給管103の穴105から金属ガリウム104が滴下するように、金属供給管103上部からのガス圧力が制御され、また、窒素供給管108を通して圧力制御装置109により反応容器101内に加わる窒素圧力が制御される。このことにより原料であるGa(ガリウム)と窒素(N)とが断続的に供給され、成長容器102においてGa<sub>2</sub>N結晶116の成長が継続する。この間、ヒーター110および側部ヒーター111により成長容器102内の温度は制御される。

【0057】このように、本発明では、反応容器101内に、少なくともIII族金属とフラックスとが収容されており、III族窒化物結晶を結晶成長させるために反応容器101の外部から反応容器101内に窒素または窒素を含む化合物を導入するようになっている。反応容器101の外部から反応容器101内に窒素または窒素を含む化合物を導入することにより、III族窒化物結晶の成長が進行し、反応容器101内の窒素量が減少しても、反応容器101内の窒素量を常に一定のものに制御することが可能となる。なお、反応容器101の外部から反応容器101内に窒素または窒素を含む化合物を導入する手段は、図1、図2の例では、窒素供給管108および圧力制御装置109である。

【0058】また、本発明では、反応容器101内に、少なくともIII族金属とフラックスとが収容されており、反応容器101内に窒素または窒素を含む化合物を導入してIII族窒化物結晶を結晶成長させるようになっている。この際、III族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III族窒化物結晶の結晶成長時に、さらに、II族金属を追加補給するようになっている。III族窒化物結晶の結晶成長時に、さらに、III族金属を追加補給することにより、III族窒化物結晶の大きさを大きくすることが可能となる。なお、III族金属を追加補給する手段は、図1、図2の例では、金属供給管103および加圧装置106である。

【0059】そして、本発明では、III族金属と窒素または窒素を含む化合物との比率を一定に制御して、III族窒化物結晶を結晶成長させるようになっている。

【0060】また、図6は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図(断面図)である。なお、図6の例では、基本的な構成として、図2の結晶成長装置の構成を用いる場合が示されている。但し、基本的な構成として、図1の結晶成長装置の構成を用いることももちろん可能である。

【0061】図6の結晶成長装置では、成長容器102の材質はニオブであり、また、ステンレスからなる金属供給管103の金属ガリウム104が接する領域の内壁には、ニッケル膜117が被覆されている。

【0062】図1あるいは図2の結晶成長装置では、成長容器102の材質はステンレスであり、また、ステンレスの材質の金属供給管103の内壁に直接金属ガリウムが接するので、成長容器102、金属供給管103の材質であるステンレス中に含まれるクロムが温度上昇とともに、原料やそれら生成物に溶出、混入するが、図3の結晶成長装置では、成長容器102の材質をニオブとし、また、金属供給管103の内壁にはニッケル膜117が被膜されており、ニオブ、ニッケルは温度が上昇しても、原料やそれら生成物には溶出、混入しない。

【0063】このように、図6の結晶成長装置によってIII族窒化物結晶を成長させる場合には、結晶成長装置に使用されている材質からの不純物の混入を防ぐことで、高純度なIII族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0064】なお、上述の例では、成長容器102にニオブを用い、金属供給管103にニッケル膜117を被膜したが、成長容器102の材質、金属供給管103の被膜材料は、ニオブやニッケルに限定されず、原料と接する領域が原料およびそれらの生成物に溶出、混入しない材料であれば良い。

【0065】換言すれば、原料と接する領域が原料およびそれらの生成物に溶出、混入しない材料で覆われていれば良い。すなわち、図1あるいは図2の結晶成長装置において、原料と接する領域は、結晶成長がなされる領域と原料が供給される領域とであり、いずれの領域もその領域を形成する材料として、原料およびそれらの生成物に溶出、混入しない材質で覆われていれば良い。

【0066】そして、本発明では、上述した結晶成長方法、結晶成長装置により結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いて、III族窒化物半導体デバイスを作製することができる。

【0067】図7は本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。なお、図7の例では、半導体デバイスは半導体レーザとして構成されている。図7を参照すると、この半導体デバイスは、上述したような仕方で結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いたn型GaN基板

701上に、n型AlGaNクラッド層702、n型GaNガイド層703、InGaN MQW(多重量子井戸)活性層704、p型GaNガイド層705、p型AlGaNクラッド層706、p型GaNコンタクト層707が順次結晶成長されている。この結晶成長方法としては、MOVPE(有機金属気相成長)法やMBE(分子線エピタキシー)法等の薄膜結晶成長方法を用いることができる。

【0068】次いで、GaN、AlGaN、InGaNの積層膜701~707の上部にリッジ構造を形成し、SiO<sub>2</sub>絶縁膜708をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部および下部に、各々、p側オーミック電極Au/Ni709およびn側オーミック電極Al/Ti710を形成して、図7の半導体レーザが構成される。

【0069】この半導体レーザのp側オーミック電極Au/Ni709およびn側オーミック電極Al/Ti710から電流を注入することで、この半導体レーザは発振し、図7の矢印Aの方向にレーザ光を出射させることができる。

【0070】この半導体レーザは、本発明のIII族窒化物結晶(GaN結晶)を基板701として用いているため、半導体レーザデバイス中の欠陥が少なく、大出力動作かつ長寿命のものとなっている。また、GaN基板701はn型であることから、基板701に直接電極710を形成することができ、図9に示した従来技術のようにp側とn側の2つの電極を表面からのみ取り出す必要がなく、低コスト化を図ることが可能となる。更に、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することができる。

【0071】また、図8は本発明に係る半導体デバイスの他の構成例を示す図である。なお、図8の例では、半導体デバイスは二次元電子ガスを有する電界効果トランジスタとして構成されている。図8を参照すると、この半導体デバイスは、上述したような仕方で結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いたGaN基板801上に、AlN絶縁層802、GaNバッファ層803、AlGaN下部障壁層804、GaNチャネル層805、AlGaN障壁層806、n-GaNコンタクト層807が順次結晶成長されている。この結晶成長方法としては、MOVPE(有機金属気相成長)法やMBE(分子線エピタキシー)法等の薄膜結晶成長方法を用いることができる。

【0072】次いで、素子分離を施す。この素子分離では、図8には示していないが、少なくともGaNチャネル層805を全てエッチングしており、AlGaN下部障壁層804まで分離されている。ゲート電極808はAlGaN上部障壁層806と接しており、Au/Niの積層構造により、ショットキー接合となっている。ソ



ース電極 808 とドレイン電極 809 は  $n\text{-GaN}$  コンタクト層 807 と接しており、 $\text{Al/Ti}$  の積層構造により、オーミック接合となっている。

【0073】このようなデバイス構造で、ゲート電極 808 にゲート電圧を印加することで、 $\text{GaN}$  チャンネル層 805 に二次元電子ガスが発生する。この状態で、ソース電極 809 とドレイン電極 810 との間にソースドレイン電圧を印加することで、電界効果トランジスタ特性が得られる。

【0074】図 8 の構成例では、 $\text{GaN}$  チャンネル層 805 を上部、下部の  $\text{AlGaIn}$  障壁層 806、804 で挟んだダブルヘテロ構造を有しているが、上部の  $\text{AlGaIn}$  障壁層 806 のみのシングルヘテロ構造でも適応可能である。また、チャンネル層 805 としては  $\text{GaInN}$  層を用いているが、障壁層よりバンドギャップの小さいものであれば、例えば  $\text{InGaIn}$ 、 $\text{AlInGaIn}$  等でも適応可能である。また、コンタクト層 807 として  $n\text{-GaIn}$  層を用いているが、 $\text{AlGaIn}$  障壁層 806 を  $n\text{-AlGaIn}$  としてコンタクト層を兼用しても良い。

【0075】さらに、本発明は、図 8 の二次元電子ガスを有する電界効果トランジスタのみならず、ジャンクション型電界効果トランジスタやヘテロバイポーラトランジスタにも適応可能である。

【0076】

【発明の効果】以上に説明したように、請求項 1 乃至請求項 11 記載の発明によれば、III 族窒化物の結晶成長が開始した後に、追加原料を供給するので、III 族窒化物の結晶をデバイスを作製することのできる程度の実用的な大きさまで、大きく成長させることが可能となる。しかも、実用的な大きさの III 族窒化物結晶 (基板) を、第 1 や第 2 の従来技術のような複雑な工程を経ることなく、かつ第 3 の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、作製することが可能となる。また、第 1 や第 2 の従来技術のような異種基板を用いた厚膜結晶成長ではないので、作製された III 族窒化物結晶に含まれる結晶欠陥を大幅に低減することが可能となる。

【0077】特に、請求項 8 記載の発明によれば、III 族窒化物結晶が成長するために必要な窒素圧力と大気圧との差圧が生じる領域と、III 族窒化物が成長するために必要な温度になる領域とが分離されているので、温度制御と圧力制御とを確実にこなうことができ、また、反応容器のコストを抑えることが可能となる。すなわち、III 族窒化物が結晶成長する温度になる反応容器の領域には、その反応容器の内側および外側から任意の圧力をかけることが可能であり、そのため反応容器の材質がステンレス等の一般的な材質でも、肉厚を薄くすることが可能となり、低コストで結晶成長装置を実現することが可能となる。

【0078】また、請求項 9 記載の発明によれば、外側容器と反応容器の間に窒素を導入することにより、反応

容器の結晶成長温度になる領域やヒーターの酸化を防止することが可能となり、結晶成長装置の長寿命化が可能となる。その結果、より一層の低コスト化が実現できる。

【0079】また、請求項 10 記載の発明によれば、原料と接する領域が原料およびそれらの生成物に溶出、混入しない材料で覆われているので、最終的に得られる II 族窒化物結晶への不純物の混入を抑制することが可能となり、高純度な III 族窒化物結晶を提供することが可能となる。

【0080】また、請求項 11 記載の発明によれば、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて III 族窒化物結晶を結晶成長することで、半導体デバイスを作製することが可能な程度の大きく、かつ結晶品質の高い III 族窒化物結晶を低コストで提供することが可能となる。

【0081】また、請求項 12 記載の発明によれば、請求項 11 記載の III 族窒化物結晶を用いて半導体デバイスを作製することで、高性能なデバイスを低コストで実現できる。すなわち、この III 族窒化物結晶は、前述のように、結晶欠陥が少ない高品質な結晶であり、この II 族窒化物を用いて、デバイスを作製し、あるいは、III 族窒化物の薄膜結晶成長用の基板として用いて、薄膜成長からデバイス作製を行なうことで、高性能なデバイスを実現できる。

【0082】また、請求項 13 記載の発明によれば、請求項 11 記載の III 族窒化物結晶を用いて光デバイスを作製することで、高性能な光デバイスを低コストで実現できる。ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの場合には従来実現できていない高出力かつ長寿命なものであり、受光デバイスとしては、低雑音、長寿命なものである。

【0083】また、請求項 14 記載の発明によれば、請求項 11 記載の III 族窒化物結晶を用いて電子デバイスを作製することで、高性能な電子デバイスを低コストで実現できる。ここで言う高性能とは、例えば低雑音、高速動作、高温動作可能なものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図 2】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図 3】本発明の結晶成長方法を説明するための図である。

【図 4】本発明の結晶成長方法を説明するための図である。

【図 5】 $\text{Ga}/(\text{Na} + \text{Ga})$  に対する  $\text{GaIn}$  組成すなわち  $\text{Ga}/\text{N}$  の関係を、反応容器内の窒素圧力  $a$  をパラメータにして示した図である。

【図 6】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す

17

図である。

【図 7】本発明に係る半導体デバイス（光デバイス）の構成例を示す図である。

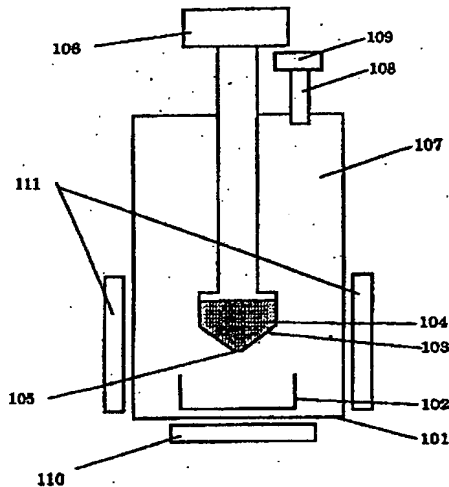
【図 8】本発明に係る半導体デバイス（電子デバイス）の構成例を示す図である。

【図 9】従来技術に示されているレーザダイオードを示す図である。

【符号の説明】

101	反応容器
102	成長容器
103	金属供給管
104	III族金属
105	穴
106	加圧装置
107	反応容器の内部空間
108	窒素供給管
109	圧力制御装置
110	下部ヒーター
111	側部ヒーター
112	外側容器
113	第2の窒素供給管
114	圧力制御装置
115	断熱材
116	III族窒化物結晶

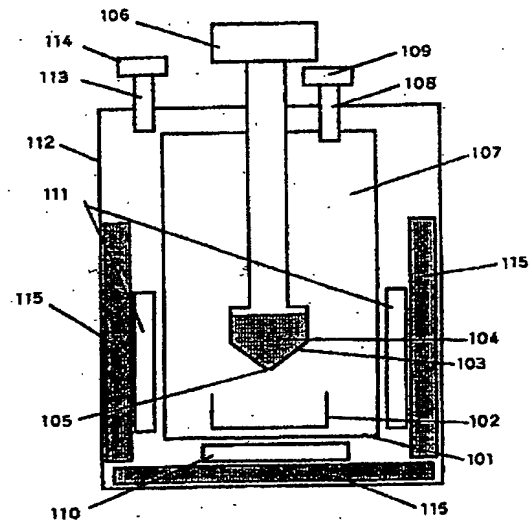
【図 1】



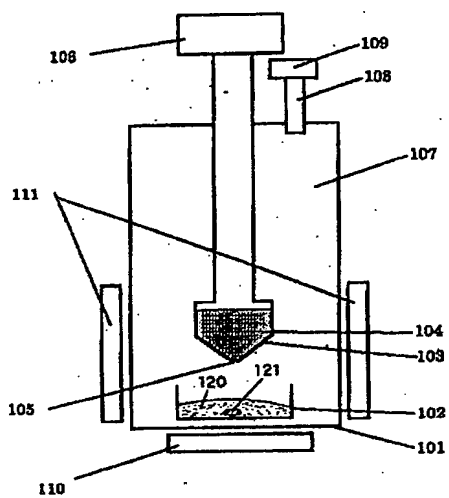
18

117	ニッケル膜
120	フラックス
121	III族金属
701	n型GaN基板
702	n型AlGaNクラッド層
703	n型GaNガイド層
704	InGaN MQW(多重量子井戸)活性層
705	p型GaNガイド層
706	p型AlGaNクラッド層
707	p型GaNコンタクト層
708	SiO <sub>2</sub> 絶縁膜
709	p側オーミック電極
710	n側オーミック電極
801	GaN基板上
802	AlN絶縁層
803	GaNバッファ層
804	AlGaN下部障壁層
805	GaNチャネル層
806	AlGaN障壁層
807	n-GaNコンタクト層
808	ゲート電極
808	ソース電極
809	ドレイン電極

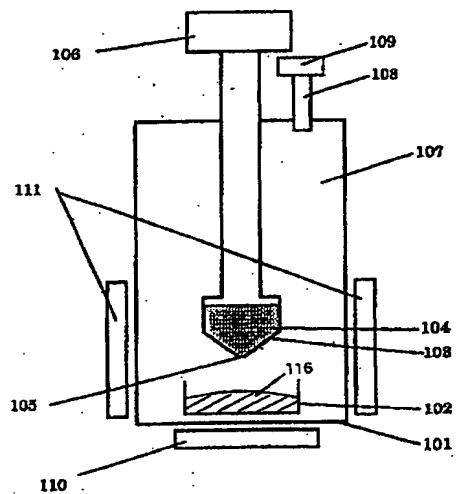
【図 2】



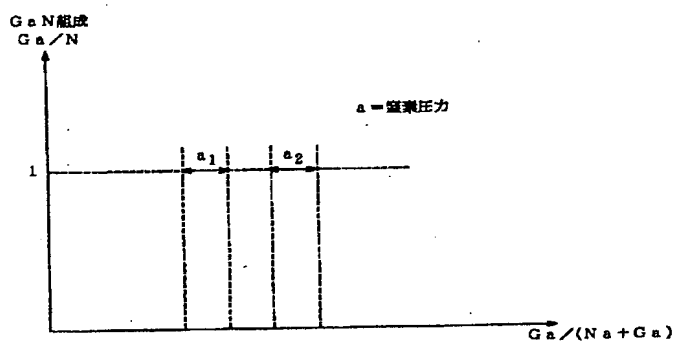
【図 3】



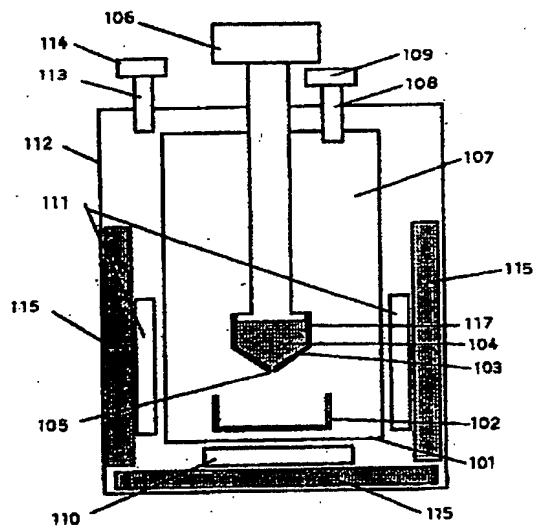
【図 4】



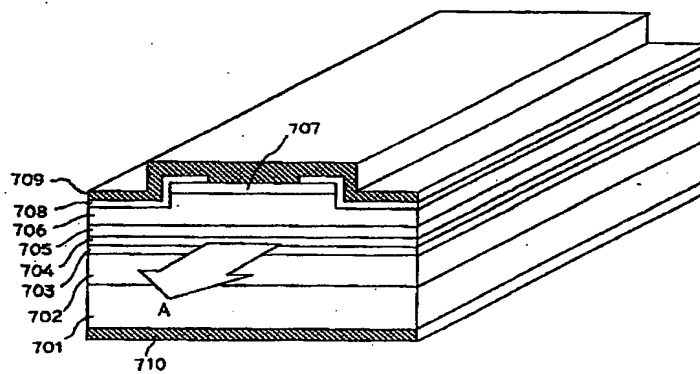
【図 5】



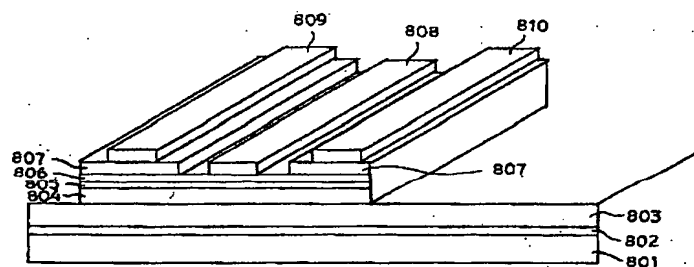
【図 6】



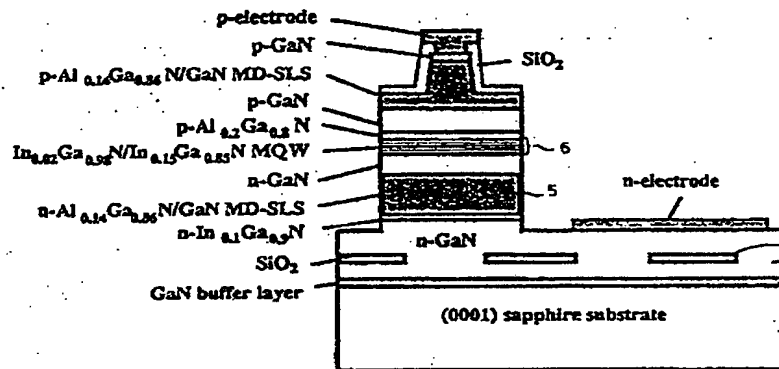
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

H 0 1 S 5/343

H 0 1 S 5/343

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-058900

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.Cl.

C30B 29/38  
C30B 9/12  
H01L 21/208  
H01L 33/00  
H01S 5/343

(21)Application number : 2000-175577

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.2000

(72)Inventor : SARAYAMA SHOJI

(30)Priority

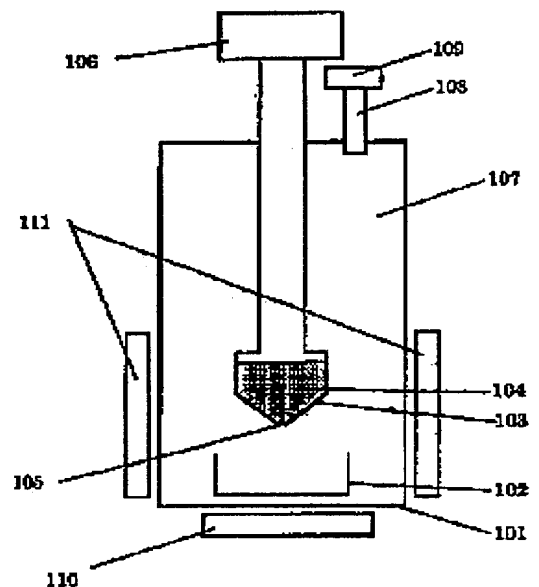
Priority number : 11162411 Priority date : 09.06.1999 Priority country : JP

(54) CRYSTAL OF NITRIDE OF GROUP III, CRYSTAL GROWTH CRYSTAL GROWTH APPARATUS AND SEMICONDUCTOR DEVICE OF NITRIDE OF GROUP III

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crystal of nitride of group III having a practical size for manufacturing a device such as a high-performance light emitting diode, LD, etc., and provide both a method and an apparatus for crystal growth, capable of growing the crystal of nitride of group III.

SOLUTION: In this crystal growing apparatus for subjecting crystal of nitride of group III to crystal growth by using at least a flux (e.g. metal Na or a compound containing Na), a metal of group III (e.g. Ga (gallium)) and nitrogen or a nitrogen-containing compound, a region 102 for crystal growth of the crystal of nitride of group III (e.g. GaN crystal) is separated from regions 103 and 108 to which a metal of group III (e.g. gallium) and nitrogen (N) or a nitrogen (N)-containing compound are supplied in a reaction container whose temperature and pressure are controlled.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**